

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-59593

(43) 公開日 平成8年(1996)3月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 265/14		8829-4H		
C 0 7 B 43/10		7419-4H		
C 0 7 C 263/10				
265/12				

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-226117

(22) 出願日 平成7年(1995)8月11日

(31) 優先権主張番号 94-10009

(32) 優先日 1994年8月12日

(33) 優先権主張国 フランス (F R)

(71) 出願人 390023135

ローヌ-プーラン・シミ

RHONE-POULENC CHIMI
Eフランス国92408クールブボワ、ケ・ポー
ル・ドゥーメ、25

(72) 発明者 ジェローム・アルマン

フランス国リヨン、リュ・ボーバン、129

(74) 代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 気相中での芳香族ポリイソシアネート化合物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、少なくとも2個のイソシアネート基で置換された芳香族化合物の製造方法に関する。

【解決手段】 本発明の方法は、少なくとも2個の第一アミン官能基と少なくとも1個の芳香族基とを含有する少なくとも1種の化合物(A)とホスゲンと(両反応成分共、気相状態で導入する)を化合物(A)のアミン官能基のモル数に対して0~100%過剰のホスゲンの存在下で接触させることから成る。この反応は、反応器の総容積の20%~80%に相当する第一の均質化用帯域と、反応器の総容積の80%~20%に相当する、流れがピストン流れに近い第二の帯域とを含む混合型反応器中で実施される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 反応器の総容積の 20%～80%に相当する第一の均質化用帯域と、反応器の総容積の 80%～20%に相当する、流れがピストン流れに近い第二の帯域とを含む混合型反応器中で、少なくとも 2 個の第一アミン官能基と少なくとも 1 個の芳香族基とを含有する少なくとも 1 種の化合物 (A) とホスゲンと (両反応成分共、気相状態で導入する) を化合物 (A) のアミン官能基のモル数に対して 0～100%過剰のホスゲンの存在下で接触させることを特徴とする、少なくとも 2 個のイソシアネート基で置換された芳香族化合物の製造方法。

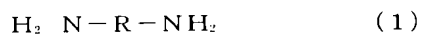
【請求項 2】 化合物 (A) 中のアミン官能基の数に対して 5%～60%過剰のホスゲンの存在下で反応を実施することを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 第一の帯域が反応器の総容積の 40%～80%に相当し且つ第二の帯域が反応器の総容積の 60%～20%に相当する混合型反応器中で反応を実施することを特徴とする、請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 4】 用いる少なくとも 1 種の化合物 (A) が、少なくとも 2 個の第一アミン官能基と、1 個以上の直鎖状、環状又は分枝鎖状の飽和又は不飽和 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基、好ましくは $C_1 \sim C_6$ 炭化水素基で置換されていても置換されていなくてもよい少なくとも 1 個の $C_6 \sim C_{10}$ 芳香族基、好ましくは $C_6 \sim C_{10}$ 芳香族基とを含有することを特徴とする、請求項 1～3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】 用いる少なくとも 1 種の化合物 (A) が、芳香族基が $C_1 \sim C_{10}$ 、好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキル、アリール、アルキルアリール及びアリールアルキル基から選択される 1 個以上の炭化水素基で随意に置換されていてよい化合物であることを特徴とする、請求項 1～4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】 用いる少なくとも 1 種の化合物 (A) が次式：



(式中、R は請求項 4 又は 5 記載の置換又は非置換芳香族基を表わす) を有することを特徴とする、請求項 1～5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】 用いる少なくとも 1 種の化合物 (A) が、式 (1) において R が 1 個以上の $C_1 \sim C_{10}$ 、好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキル基で置換されていても置換されていなくてもよい $C_6 \sim C_{10}$ 芳香族基、好ましくは $C_6 \sim C_{10}$ 芳香族基を表わす化合物であることを特徴とする、請求項 1～6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】 用いる少なくとも 1 種の化合物 (A) が単独で又は混合物として用いられるトルエンジアミン、キシレンジアミン又はフェニレンジアミン (それらの異性体を含んでいる) から選択されることを特徴とする、請求項 1～7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】 少なくとも 1 種の化合物 (A) 及び (又

は) ホスゲンをそのまま又は希釈剤の存在下で用いることを特徴とする、請求項 1～8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】 化合物 (A) を希釈剤中に 3～30 重量%の範囲、好ましくは 10～20 重量%の範囲の濃度で用いることを特徴とする、請求項 1～9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】 反応成分の反応器中の滞留時間が 1.5～30 秒の範囲であることを特徴とする、請求項 1～10 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、少なくとも 2 個のイソシアネート基で置換された芳香族化合物の製造方法に関する。より詳細には、この発明は、単独の又は混合物としてのトルエンジイソシアネート及びその異性体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 気相中でアミンとホスゲンとを反応させることによって 1 個以上のイソシアネート基で置換された芳香族化合物を製造することはよく知られているが、この方法は一官能価アミンの転化において本当に価値があるだけだった。

【0003】 芳香族ポリイソシアネートを製造するための既知の方法の主な欠点は、これらの方法では、反応において用いられるアミンと比較して非常に多量のホスゲンが用いられることである。対応するポリアミンからのポリイソシアネートの生成には、アミン官能基に対して約 200～300 モル%過剰のホスゲンが必要である。この過剰のホスゲンは、ホスゲン化速度を増大させることが知られている。さらに、この過剰のホスゲンはアミンとイソシアネートとの反応から生じる望ましくない副生成物の生成を防止する。この副生成物は、生成するポリイソシアネートの収量を低下させることに加えて、大抵の場合固体状であり、反応器を詰まらせて塞いでしまうという問題点を引き起こす。これらの問題点は、用いるアミンが脂肪族若しくは芳香族モノアミンや脂肪族ポリアミンである場合には、存在しない。しかし、反応効率のためには大過剰のホスゲンが推奨されるが、このような量を用いた作業は、この反応成分の毒性及びそれらの使用に課される制約のために、安全性の観点から望ましくない。これらの制約は全て、装置に用いるホスゲンの量が多いほどより厳しくなる。

【0004】 気相中でポリアミンとホスゲンとを反応させる方法のさらなる特徴は、副反応を防止し且つ良好なポリイソシアネートの収率を得るためには反応成分間の混合効率を高める必要があるということにある。従って、反応混合物のための可動型攪拌手段を有する反応器を用いることが推奨されている。しかしながら、この方法には、機械式攪拌機に回転する部品を使用することに

関連する問題点、特に回転軸における密封の問題点、及び副反応からの生成物が付着することによって可動型攪拌機の動きを妨げて止めてしまうという問題点がある。

【0005】ヨーロッパ特許公開第0570799号には前記のタイプの反応器は記載されていないが、しかし滞留時間が0.1～0.3秒になり且つ反応成分間の凝離(segregation)度が 10^{-3} になるように反応成分を静的混合帯域中に注入することが必要とされている。ひとたび均質化されたら、反応混合物はレトロ混合なしで適切に反応帯域に入り、そこでの流れは最小ボーデンシュタイン及び(又は)レイノルズ数によって特徴付けられるピストン流れである。この明細書には、こうしなければ反応器が詰まって塞がれてしまうことがあると述べられているので、これらの特徴は必須である。このタイプの方法の欠点は、アミン官能基に対して150～250モル%の範囲の大過剰のホスゲンを使用することを必要とすることである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、少なくとも2個のイソシアネート基で置換された芳香族化合物の製造方法であって、前記の問題点、特に過剰のホスゲンに関する問題点がない方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】この本発明の方法は、反応器の総容積の20%～80%に相当する第一の均質化(攪拌)用帯域と、反応器の総容積の80%～20%に相当する、流れがピストン流れに近い第二の帯域を含む混合型反応器中で、少なくとも2個の第一アミン官能基と少なくとも1個の芳香族基とを含有する少なくとも1種の化合物(A)とホスゲンと(両反応成分共、気相状態で導入する)を化合物(A)のアミン官能基のモル数に対して0～100%過剰のホスゲンの存在下で(即ち、アミン官能基の数に対してホスゲンが0～100モル%過剰の割合で)接触させることを特徴とする。

【0008】本発明の製造方法は、非常に大過剰のホスゲンの存在下で反応を実施する必要なく前記のアミンの転化に対応するイソシアネートを製造することができる。本発明者らは、これらの条件下では反応時間を増大させる必要なく芳香族ポリアミンのホスゲン化を実施することができるということを見出した。さらに、反応器出口におけるイソシアネートの収率は、大過剰のホスゲンを用いる方法によって得られる収率と同程度に高い。ホスゲンを大過剰で用いる方法においては経済的に実行可能であるために未反応のホスゲンを再循環することが必要であるが、これとは対照的に、本発明の方法においてはこのような操作がもはや必要なく、このことは本発明の方法の重大な利点である。ホスゲンの再循環が回避されれば、方法において濃厚なホスゲンを大量にさらに加圧下で再循環する帯域が必要なくなり、これに伴う全

ての安全上の制約を免れるという点で有利である。その他の利点及び特徴は、以下の説明及び実施例から明らかになるだろう。

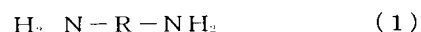
【0009】

【発明の実施の形態】前記のように、本発明の方法は、少なくとも2個の第一アミン官能基と少なくとも1個の芳香族基とを含有する少なくとも1種の化合物(A)をホスゲンと接触させることを含む。

【0010】本発明の特定のな具体例において、本方法は、

- ・少なくとも2個の第一アミン官能基と、
- ・1個以上の直鎖状、環状又は分枝鎖状の飽和又は不飽和 $C_1 \sim C_{10}$ 。(好ましくは $C_1 \sim C_6$ 。)炭化水素基で置換されていても置換されていなくてもよい少なくとも1個の $C_6 \sim C_{11}$ 。(好ましくは $C_6 \sim C_{10}$ 。)芳香族基とを含有する少なくとも1種の化合物(A)を用いて実施される。より特定的には、前記芳香族基上の置換基となることがある前記炭化水素基は、 $C_1 \sim C_{10}$ 。(好ましくは $C_1 \sim C_6$ 。)アルキル、アリール、アルキルアリール及びアリールアルキル基から選択することができる。

化合物(A)は、次式：



(式中、Rは前記の置換又は非置換芳香族基を表わす)を有するのが好ましい。本発明の特定のな具体例においては、基Rが1個以上の $C_1 \sim C_{10}$ 。(好ましくは $C_1 \sim C_6$ 。)アルキル基で随意に置換された少なくとも1種の化合物(A)を用いる。基Rの特定のな例は、1個以上のメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル若しくはヘキシル基及び(又は)それらの異性体で置換されていても置換されていなくてもよいベンゼン及びナフタリン核である。好ましくは、本方法は、トルエンジアミン、キシレンジアミン又はフェニレンジアミンから選択される少なくとも1種の化合物(A)を用いて実施される。これらの化合物は単独で用いることも混合物として用いることもでき、また、それらの異性体を含有していてもよい。化合物(A)は、トルエンジアミンであるのがより好ましい。

【0011】本発明の1つの特徴に従えば、反応は、化合物(A)中のアミン官能基の数に対して0～100モル%過剰のホスゲンの存在下で実施される。特に有利な具体例は、前記と同じ基準に対して5～60モル%過剰のホスゲンの存在下で反応を実施することから成る。

【0012】本発明の方法において互いに接触させる反応成分、即ち少なくとも1種の化合物(A)及びホスゲンは、そのまま用いることもでき、また、希釈剤の存在下で用いることもできる。用語「希釈剤」とは、反応条件下で反応成分及び反応生成物に対して不活性な化合物を意味する。希釈剤としては、不活性気体、特に窒素の他に、化合物(A)用及び(又は)ホスゲン用の溶媒の蒸気を用いることができる。溶媒は、反応条件(温

度、滞留時間) 下で安定であることを条件として、ベンゼン、キシレン、 α -ジクロロベンゼン、モノクロルベンゼン又はホスゲン化反応において通常用いられる任意の他の溶媒から選択することができる。化合物 (A) を希釈剤中に溶解させる場合、化合物 (A) は特に希釈剤中に 3 ~ 30 % の範囲の重量濃度で存在させることができる。この濃度は 10 % ~ 20 % の範囲であるのが好ましい。

【0013】希釈剤を前記アミンと共に用いる場合には、反応器中に反応成分を導入する前に混合を行なうのが好ましい。一般的には、初めにアミンを液相でその溶媒中に溶解させる。次いで得られた混合物を、当業者に知られた任意の手段を用いて、反応のために必要な温度において気化させる。反応成分は、随意に希釈剤の存在下で、気相状態で接触させる。従って、反応器への導入の際に気化した物質が得られるように、任意の既知の手段を用いて反応成分を予備加熱する。さらに、反応は、反応成分が気相状態に留まるのを保証する条件下で実施する。通常、反応成分の予備加熱温度は、ホスゲン化を実施するのに必要な温度と同程度の温度である。

【0014】本発明のさらなる特徴に従えば、反応は、反応器の総容積の 20 % ~ 80 % に相当する第一の均質化用帯域と、反応器の総容積の 80 % ~ 20 % に相当する、流れがピストン流れに近い第二の帯域とを含む混合型反応器中で実施される。より特定的には、第一の帯域は、長さが横断面の寸法と同程度である反応器から成る。第一の帯域の反応器は円筒形状のものであるのが便利であるが、もちろん、横断面の寸法がその長さに近いものであれば、その他の任意の幾何学的形状 (立方体、球形) も好適である。好ましい具体例において、第一の帯域は反応器の総容積の 40 % ~ 80 % に相当する。

【0015】反応器中のこの帯域が殆ど均質化用反応器に相当するような条件下で反応成分を導入する。この目的のためには、好ましくは、この帯域に乱流領域を促進して反応混合物の良好な均質化をもたらすような態様で反応成分の導入を行なわなければならない。導入は多くの方法で行なうことができる。好ましくは、反応成分のレトロ混合 (又は戻り混合) を促進する手段を用いる。非限定的な例は、ノズル又はマルチジェット (多噴射式) 注入器である。

【0016】ノズルは、同心体、即ち 2 つのチューブの内の一方がもう一方の内部に挿入されて中心部分及び環状部分を形成して成るものであってよい。化合物 (A) 及びホスゲンは、随意に希釈剤の存在下で、中心部分又は環状部分のいずれかに導入することができる。マルチジェット注入器は、気体流を攪拌するために、多数の噴射口を含み、それらからの噴射流が 1 個以上の中心噴射流に向けて収束するような系、又は反応器の様々な領域に様々なスプレー角度及び方向を持つ多数の噴射口が配置された系のいずれかから成ることができる。

【0017】気相状態の反応成分の導入は、攪拌帯域の任意の部分に行なうことができる。従って、反応器の壁面付近の領域から反応器の中心部分の領域まで反応成分を導入することができる。この第一の帯域には、反応成分のレトロ混合及び混合物の均質化を促進するための固定型システム (障害物、じゃま板等) を設けてもよく、設けなくてもよい。

【0018】本発明の方法において用いられる反応器の第二の帯域は、流れがピストン流れに近いことを特徴とする。この帯域は、反応器の総容積の 80 % ~ 20 % に相当する。反応器のこの帯域は、ホスゲン化反応の仕上げ帯域に相当する。この帯域はまた、反応器の総容積を最小限にしながら最大の転化を達成することをも可能にする。この帯域は、長さが横断面の寸法よりも大きい反応器から成る。チューブ型反応器がその一例であるが、前記の条件を満たすものであれば、他の幾何学的形状のものも好適だろう。

【0019】本発明の好ましい具体例において、この第二の帯域は反応器の総容積の 60 % ~ 20 % に相当する。この反応帯域にもまた、内部障害物又はじゃま板を設けることができるが、設けない方が好ましい。

【0020】本発明の方法を実施するために用いられる反応器は、第一の帯域又は第二の帯域のいずれにも可動型機械式攪拌機を持たないのが好ましい。

【0021】本発明の反応は、操作条件に適合する任意のタイプの材料から作られた反応器中で実施することができる。従って、特にガラス又は鉄鋼 (合金であってもよく、エナメル被覆されていてもよい) から作られた反応器中で反応を実施することができる。

【0022】2 つの帯域を有する反応器中の反応成分の滞留時間は、特に 1.5 ~ 30 秒の範囲である。滞留時間は 3 ~ 15 秒の範囲であるのが好ましい。2 つの帯域の一方又は他方における滞留時間は全体に対する 2 つの帯域の容積分布に比例することに留意すべきである。

【0023】驚くべきことに、本発明者らは、反応の無視できない部分を均質化用反応器中で実施することによって、ホスゲンが僅かに過剰なだけであるにも拘らず、通常予測される問題が引き起こされないということを見出した。

【0024】このことは、従来の方法において推奨されていることと比較すると、全く驚くべきことである。従来の方法では、反応器の別の帯域で起こる反応が混合帯域で起こってしまうのを防止するために反応成分をできるだけ短時間で混合する (別の帯域での滞留時間が先の帯域における滞留時間よりも 10 倍まで長い) ことが推奨されている。本来の意味での反応が行なわれる帯域は、閉塞の原因となると思われた反応成分のレトロ混合がないことを特徴とする。この事実にも拘らず、本発明は、ホスゲン化反応の主体部分をレトロ混合が起こる反応器中で行なうことは重大なことではないということを示す。

示した。さらに、2つの帯域を有する反応器中で実施される本発明の反応は、ピストン反応器中で実施される方法と同程度の滞留時間でなうことができるということがわかった。

【0025】最後に、混合物が均質化される部分を有する反応器は熱交換を改善し、反応器にホットスポットができるのを防止する。

【0026】本発明のホスゲン化反応を実施する温度は通常250℃～500℃の範囲である。より特定のには、この反応温度は300℃～400℃の範囲である。用語「反応温度」とは、反応器中の温度を意味する。本発明の方法は加圧下、減圧下又は大気圧下で実施することができる。例として、反応器中の圧力は絶対圧として0.5～1.5バールの範囲であってよい。この方法は、大気圧付近の圧力下で実施するのが好ましい。

【0027】ホスゲン化反応が終了したら、得られた生成物及び未反応の反応成分を当業者に知られた任意の方法を用いて分離する。製造されたイソシアネートは、例えば好適な溶媒中での選択的凝縮によって分離することができる。便利さのためには、生成するイソシアネートに対応する塩化カルバミルの分解温度よりも高い沸点を有する溶媒を選択するのが好ましい。こうすれば、続いで塩化カルバミルを分解する工程が回避される。さらに、溶媒は、好ましくは、生成物並びに特に残留ホスゲン及び生成した塩酸が気体状態に留まる温度において凝縮するものでなければならない。次いで、回収されたイソシアネートを精製する（特に蒸留によって）。

【0028】未反応のホスゲンに関しては、慣用の方法ではこの化合物が反応工程に再循環されることに注目すべきである。非常に大過剰のホスゲンが用いられることのために、これらの方法はこの化合物を再循環する場合にのみ経済的に実行可能なだけである。さらに、プロセスのこの帯域には濃厚なしかも加圧下のホスゲンが大量にあり、これは適しななければならない安全性条件に関する重大な問題点となる。本発明の特により具体的な例においては、ホスゲンを再循環することはもはや必要ではない。このことは、プロセスの特定帯域に濃厚なホスゲンが存在することによる問題の非常に重大な原因を取り除く。特定の具体的な例において、反応生成物から分離されたホスゲンは、苛性ソーダのような塩基又は水と接触させるというような当業者に知られた任意の方法を用いて分解する。

【0029】塩酸に関しては、これは、より高い価値を与えるために反応混合物から分離する（存在するホスゲンの例えば吸収及び蒸留による分離）こともでき、塩基を用いて分解することもできる。しかしながら、ホスゲンを反応工程に再循環することも完全に可能であり、本発明の範囲内のことであるということに留意すべきである。この特定の具体的な例においては、ホスゲンを蒸留、低

温における溶媒中の吸収又は他の任意の手段によって塩酸から分離し、次いでホスゲン化工程に再循環することができる。

【0030】

【実施例】以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。

【0031】例1

直径と高さが等しい容積0.18リットルの円筒形反応器であってこの反応器の中心から直径の1/4の距離の所に注入器システム（アミン／溶媒混合物のため及びホスゲンのための別々の噴射口を持つもの）を備え付けたもの並びにその後の容積0.12リットルのチューブ型反応器（長さ30cm）を用いた。注入器システムは、マトラス（Matras）及びヴィラモー（Villiermaux）によって文献「Chem. Ing. Science」（1973年）、28、129に記載されたタイプのものである。この反応器に次のものを導入した。

・300℃において気化させたo-ジクロルベンゼン中にトルエンジアミン10重量%の気体状混合物600g／時間

・300℃に予備加熱した純粋ホスゲン155g／時間。

反応器中の反応混合物の温度は320℃にし、反応成分の平均滞留時間はほぼ3.2～3.9秒にした。この状態で、分析の後に、反応器の出口においてトルエンジイソシアネートが95%以上の収率で得られ、1時間以上の操作の後にも反応器に有意の機能低下は何ら観察されなかった。

【0032】例2

直径と高さが等しい容積0.18リットルの円筒形反応器であってこの反応器の中心から直径の半分の距離の所に注入器システム（アミン／溶媒混合物のため及びホスゲンのための別々の噴射口を持つもの）を備え付けたもの並びにその後の0.7リットルのチューブ型反応器（長さ1.4m）を用いた。注入器システムは、例1に記載したものである。この反応器に次のものを導入した。

・330℃において気化させたo-ジクロルベンゼン中にトルエンジアミン10重量%の気体状混合物1100g／時間

・330℃に予備加熱した純粋ホスゲン196g／時間。

反応器中の反応混合物の温度は350℃にし、反応成分の平均滞留時間はほぼ5～6.5秒にした。この状態で、分析の後に、反応器の出口においてトルエンジイソシアネートが95%以上の収率で得られ、1時間以上の操作の後にも反応器に有意の機能低下は何ら観察されなかった。

フロントページの続き

(72)発明者 アンリ・シアレリ
フランス国コミュネイ、リュ・デュ・トラ
ント・メイ・ミルヌフサン・カラントカト
ル、ロティスマン・ピアラルズー（番地な
し）

(72)発明者 ドニ・ルベラン
フランス国ジュナ、リュ・ボスュエ、4
(72)発明者 パスカル・バキュ
フランス国ミルリ、リュ・デュ・ディズヌ
フ・マルス・ミルヌフサン・ソワサントド
ゥー、400、レ・ジェルディーヌ



US005679839A

Citation

9'

United States Patent [19]

Armand et al.

[11] Patent Number: 5,679,839

[45] Date of Patent: Oct. 21, 1997

[54] **PREPARATION OF AROMATIC
POLYISOCYANATES IN GASEOUS PHASE**[75] Inventors: **Jérôme Armand**, Lyons; **Henri Chiarelli**, Communay; **Denis Revelant**, Genas; **Pascal Vacus**, Millery, all of France[73] Assignee: **Rhone-Poulenc Chimie**, Courbevoie Cedex, France

[21] Appl. No.: 514,630

[22] Filed: Aug. 14, 1995

[30] **Foreign Application Priority Data**

Aug. 12, 1994 [FR] France 94 10009

[51] Int. Cl.⁶ C07C 263/00

[52] U.S. Cl. 560/347

[58] Field of Search 560/347

[56] **References Cited****U.S. PATENT DOCUMENTS**

5,391,683 2/1995 Joulak et al. 528/67

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

0570799 11/1993 European Pat. Off. .

0593334 4/1994 European Pat. Off. .

OTHER PUBLICATIONS

Database WPI, Week 7438, Derwent Publications Ltd., Lond, GB; AN 74-67320V & SU-A-407 567 (Vukhtin et al) Apr. 1974.

Primary Examiner—Samuel Barts*Attorney, Agent, or Firm*—Burns, Doane, Swecker & Mathis, L.L.P.[57] **ABSTRACT**

Aromatic polyisocyanates are prepared by reacting at least one compound (A), containing at least two primary amine functions and at least one aromatic nucleus, with a relatively modest quantity of phosgene, in the gaseous phase, the amount of phosgene ranging from the stoichiometric amount to a stoichiometric excess of 100% with respect to the number of moles of amine functions of compound (A), carried out in a mixed reactor which comprises a first, homogenizing zone constituting from 20% to 80% of the total volume thereof, and a second, essentially piston flow downstream zone constituting from 80% to 20% of the total volume thereof.

15 Claims, No Drawings

PREPARATION OF AROMATIC POLYISOCYANATES IN GASEOUS PHASE

BACKGROUND OF THE INVENTION

1. Technical Field of the Invention

The present invention relates to the preparation of aromatic compounds substituted by at least two isocyanate functional groups, and, more especially, to the preparation of toluene diisocyanate and isomers thereof, whether alone or in admixture.

2. Description of the Prior Art

The preparation of aromatic compounds bearing one or more isocyanate substituents via the reaction of amines with phosgene, in the gaseous phase, is well known to this art; however, it is commercially significant only for the conversion of monofunctional amines.

The major drawback of the known processes for the production of aromatic polyisocyanates is that they require very large amounts of phosgene compared to the amines employed in the reaction. The formation of polyisocyanates from the corresponding polyamines requires an excess of phosgene on the order of 200 to 300 mole % with respect to the amine functions. This stoichiometric excess of phosgene is known to increase the phosgenation rate. Further, it prevents the formation of undesirable byproducts resulting from the reaction of the amine with the isocyanate and which, other than reducing the yield of polyisocyanate, also frequently present the disadvantage of being solid and blocking the reactors. These problems do not exist when the amine starting materials are aliphatic or aromatic monoamines, or aliphatic polyamines.

However, while large excesses of phosgene are recommended for reaction efficiency, employing such great amounts is undesirable from standpoint of health and safety because of the toxicity of this reactant and the constraints imposed on the use thereof, whether governmental or otherwise. These constraints are all the more severe when even larger amounts of phosgene are used in the production facility.

In the processes comprising reacting polyamines with phosgene in the gaseous phase, it is also required to increase the efficiency of the mixing between the reactants in order to avoid side reactions and to obtain good yields of the desired polyisocyanates.

The use of reactors containing movable stirring means for the reaction mixture is thus desirable. However, this option presents problems associated with the existence of rotating parts in the mechanical stirrer, in particular sealing at the axis of rotation, problems with clogging and then blocking the movable stirrer due to the adhesion of byproducts from side reactions.

The process described in EP-A-0,570,799 does not mandate a reactor of the above type, but requires injection of the reactants into a static mixing zone such that the residence time is 0.1 to 0.3 seconds and the degree of segregation between the reactants is 10^{-3} . Once homogenized, the reaction mixture is transferred to the reaction zone proper, without retromixing, in which the flow of the reaction mixture is plug or piston flow characterized by a minimal Bodenstein and/or Reynolds number. These features are described as essential because otherwise the reactor can become blocked. The drawback or disadvantage of this type of process is that it requires the presence of a large excess of phosgene, ranging from 150 to 250 mole % with respect to the amine functions.

SUMMARY OF THE INVENTION

Accordingly, a major object of the present invention is the provision of an improved process for the preparation of aromatic compounds substituted by at least two isocyanate functional groups which avoids or conspicuously ameliorates the above disadvantages and drawbacks to date characterizing the state of this art, especially in respect of the requirement for a great excess of phosgene.

Briefly, the present invention features contacting at least one compound (A) containing at least two primary amine functions and at least one aromatic nucleus with phosgene, both reactants being introduced in the gaseous phase, in the presence of a stoichiometric excess of phosgene of between 0% and 100% with respect to the number of moles of amine functions of compound (A), in a mixed reactor comprising a first, homogenizing zone corresponding to 20% to 80% of the total volume of the reactor, and a second zone in which the flow of the reaction medium approximates piston flow, constituting 80% to 20% of the total volume of the reactor.

DETAILED DESCRIPTION OF BEST MODE AND PREFERRED EMBODIMENTS OF THE INVENTION

More particularly according to the present invention, the subject preparative process produces isocyanates corresponding to the transformation of the above amines without the requirement for carrying out the reaction in the presence of a very large excess of phosgene. It has also now been determined that, unexpectedly, the phosgenation of aromatic polyamines can be effected under these conditions without the necessity for a prohibitive increase in reaction time. Further, the isocyanate yield at the reactor outlet is as high as that attained when employing processes utilizing large excesses of phosgene.

One important advantage of the process of the invention is that it is no longer necessary to recycle the unreacted phosgene, in contrast to the processes employing large excesses of this reactant, which require such condition in order to be economically viable. Avoiding the recycling of the phosgene presents the advantage of eliminating a reaction zone in the process which circulates a large quantity of concentrated phosgene, and which may also be under pressure, with all of the associated safety features that this entails.

As indicated above, the process of the invention comprises contacting at least one compound (A) containing at least two primary amine functions and at least one aromatic group or nucleus with phosgene.

In a preferred embodiment of the invention, the process is carried out utilizing at least one compound (A) containing at least two primary amine functions and at least one aromatic C_6-C_{14} group, preferably C_6-C_{10} , which either may or may not be substituted with one or more linear, cyclic or branched, saturated or unsaturated C_6-C_{10} hydrocarbon radicals.

Preferably, the above hydrocarbon radical substituents are selected from among alkyl, aryl, alkylaryl and arylalkyl C_1-C_{10} radicals, more preferably C_1-C_6 radicals.

Preferably, compound (A) has the formula (1):



in which R is the saturated or unsaturated aromatic nucleus described above.

In another preferred embodiment of the invention, at least one compound (A) is employed in which the radical R is

optionally substituted by one or more C_1-C_{10} alkyl radicals, preferably C_1-C_6 alkyl radicals.

Particularly exemplary radicals R are the benzene and naphthalene nuclei which either may or may not be substituted by one or more methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl or hexyl radicals and/or isomers thereof.

Preferably, the process is carried out employing at least one compound (A) selected from among toluene diamine, xylene diamine, or phenylene diamine; these compounds can be used alone or in admixture, either with or without the isomers thereof. More preferably, the compound (A) is toluene diamine.

According to one feature of the invention, the reaction is carried out in the presence of an excess of phosgene of between 0% and 100 mole % with respect to the number of amine functions in compound (A).

A particularly advantageous embodiment entails carrying out the reaction in the presence of a stoichiometric excess ranging from 5% to 60 mole % of phosgene, with respect to the same standard described above.

The reactants contacted with each other in the process of the invention, i.e., the at least one compound (A) and the phosgene, can be used alone or in the presence of a diluent. By the term "diluent" is intended a compound which is inert in respect of the reactants and products of the reaction under conditions of the reaction.

In addition to inert gases, in particular nitrogen, the vapor of a solvent for the compound (A) and/or phosgene can be employed as a diluent. The solvent is advantageously selected from among benzene, xylene, ortho-dichlorobenzene, monochlorobenzene, or any other solvent which is normally utilized in phosgenation reactions, provided that it is stable under the reaction conditions (temperature, residence time, etc.).

When the compound (A) is dissolved in a diluent, it is advantageously present, in particular, in a concentration by weight of from 3% to 30% in the diluent. This concentration preferably ranges from 10% to 20%.

Thus, if a diluent is used with the amine, admixing thereof preferably is carried out before introduction of the reactants into the reactor. In general, the amine is first dissolved in its solvent in the liquid phase. The resulting mixture is then vaporized at the temperature required for the reaction employing any technique known to this art.

The reactants, optionally in the presence of a diluent, are brought into contact with each other in the vapor phase. The reactants are preheated via any known technique to produce vaporized products during their introduction into the reactor. Further, the reaction is carried out under conditions which ensure that the reactants remain in the vapor state.

Normally, the preheating temperature for the reactants is of the same order as that required for carrying out the phosgenation.

In accordance with another feature of the present invention, the reaction is carried out in a mixed reactor comprising a first, homogenizing zone constituting 20% to 80% of the total volume of the reactor, and a second downstream zone in which the flow of the reaction medium is essentially piston flow, constituting 80% to 20% of the total volume of the reactor.

More particularly, the first zone comprises a reactor whose length is of the same order of size as its cross-section. For convenience, the reactor in this first zone is cylindrical in shape, though, of course, any other geometric form (cubic, spherical) with a cross-section which is about the same size as its length would be suitable.

In a preferred embodiment, the first zone constitutes 40% to 80% of the total volume of the reactor.

The reactants are introduced under conditions in which the first zone in the reactor closely corresponds to a homogenizing reactor.

To this end, introduction of the reactants is preferably carried out such as to promote a turbulent area in this zone to provide good homogenization of the reaction mixture.

The introduction of the reactants can be effected in any one of a number of ways. Preferably, means are employed which encourage retromixing of the reactants (or back-mixing). Exemplary of such means are nozzles or multijet injectors.

The nozzles can be concentric, i.e., comprising two concentric tubes inserted one into the other, defining a central portion and an annular portion. Compound (A) and the phosgene, optionally in the presence of a diluent, can be introduced into either the annular portion or via the central portion.

Multijet injectors can comprise either a system including a number of jets converging towards one or more central jets, or a number of jets located in different areas of the reactor with different spraying angles and directions to stir the gas streams.

Introduction of the reactants in the vapor phase can be effected into any region of the stirred reaction zone. Thus, the reactants may be introduced into a region which is close to the wall member up to a region close to the center of the reactor.

The first zone may or may not include static means (obstacles, baffles, etc.) which encourage retromixing of the reactants and homogenization of the admixture.

The second zone of the reactor in the process of the invention is characterized in that the flow of the reaction medium therein is close to or "essentially" piston flow. This zone constitutes 80% to 20% of the total volume of the reactor.

This zone of the reactor completes the phosgenation reaction. It also permits maximum conversion to be attained, while minimizing the total volume of the reactor.

It comprises a reactor of a length which is greater than its cross-section. Tube reactors are exemplary thereof, although other geometric shapes are suitable, provided that the above condition is satisfied.

In a preferred embodiment of the invention, the second zone constitutes 60% to 20% of the total volume of the reactor.

This reaction zone can also be lined with internal obstacles or baffles; preferably, it is not.

The reactor employed to carry out the process of the invention preferably does not contain any movable mechanical stirrers, in either the first or second zone.

The reaction of the invention can be carried out in any type of reactor which is fabricated from a material which is compatible with the operating conditions. In particular, the reaction can thus be carried out in a reactor made of glass or steel which may be alloyed or enamelled.

The residence time of the reactants in the reactor comprising the two zones, in particular, advantageously ranges from 1.5 to 30 seconds. Preferably, the residence time ranges from 3 to 15 seconds. It will be appreciated that the residence time in one or the other of the two zones is proportional to the distribution by volume of the two zones with respect to the whole.

It has thus surprisingly been found that carrying out a significant portion of the reaction in a homogenizing reactor does not cause the problems described above which would normally be expected, despite a slight excess of phosgene.

This is all the more surprising since the known processes feature mixing the reactants in as short a time as possible, in

order to avoid reaction, this latter being carried out in a different zone of the reactor, where the residence time is up to 10 times greater than that in the initial zone. The zone in which the reaction proper is carried out is characterized by the absence of retromixing of the reactants which was considered to be the origin of blockages. Contrariwise, the present invention reveals that it is of no importance that the major portion of the phosgenation reaction takes place in a reactor where retromixing is carried out. Further, it has also now been determined that the reaction of the invention carried out in a reactor containing two zones can be effected in a residence time on the same order as processes carried out in piston reactors.

Lastly, reactors comprising a region in which the mixture is homogenized improve heat exchanges and avoid the presence of hot spots therein.

The temperature at which the phosgenation reaction of the invention is carried out advantageously ranges from 250° C. to 500° C. Preferably, the reaction temperature ranges from 300° C. to 400° C. By the term "reaction temperature" is intended the temperature in the reactor.

The process of the invention can be carried out under pressure, under reduced pressure or at atmospheric pressure. For example, the pressure in the reactor advantageously ranges from 0.5 to 1.5 bars absolute. Preferably, it is carried out at a pressure close to atmospheric pressure.

Once the phosgenation reaction has been completed, the reaction products obtained, as well as the unreacted reactants, are separated via any technique known to this art.

The isocyanate produced could, for example, be separated by selective condensation in a suitable solvent.

For convenience, the solvent is preferably selected such that its boiling point is greater than the decomposition point of the carbamyl chloride corresponding to the isocyanate formed. In this manner, a subsequent step of decomposing the carbamyl chloride is avoided.

Also, the solvent must preferably condense at a temperature at which the products, in particular the unreacted phosgene and the hydrochloric acid formed, remain in the gaseous state.

The recovered isocyanate is then purified, in particular by distillation.

Regarding the unreacted phosgene, it should be noted that conventional processes recycle this reactant to the reaction zone. Because of the very large excesses of phosgene used, these processes are only economically viable if this compound is recycled. However, in this zone of the process there exists a large quantity of concentrated phosgene, which may be under pressure, presenting a serious problem in respect of the safety conditions which must be observed.

In a particularly advantageous embodiment of the invention, it is no longer necessary to recycle the phosgene. This eliminates a very important source of problems due to the presence of concentrated phosgene in a particular zone of the process.

In a preferred embodiment, the phosgene separated from the reaction products is destroyed or consumed via any known technique, for example by contact with a base such as caustic soda, or with water.

With respect to the hydrochloric acid, this can be separated from the reaction products for exploitation (separation of the phosgene present, for example by absorption and distillation), or destroyed by reaction with a base.

It should be appreciated, however, that recycling the phosgene to the reaction step is also intended and remains within the scope of the present invention.

In this particular case, the phosgene can be separated from the hydrochloric acid by distillation, absorption in a solvent

at low temperature or any other means, then recycled to the phosgenation reaction zone.

In order to further illustrate the present invention and the advantages thereof, the following specific examples are given, it being understood that same are intended only as illustrative and in nowise limitative.

EXAMPLE 1

A cylindrical reactor was employed, having a diameter equal to its height and a volume of 0.18 l, charged by a system of injectors located one quarter of the diameter from the center of the reactor (separate jets for the amine/solvent mixture and for the phosgene), connected to and communicating with a 0.12 l tube reactor (30 cm long).

The injection system was of the type described in the article by Matras and Villermaux, *Chem. Ing. Science*, 28, 129 (1973).

The following reagents were introduced into the reactor.

(a) 600 g/h of a gaseous mixture of toluene diamine, 10% by weight, in orthodichlorobenzene, vaporized at 300° C.;

(b) 155 g/h of pure phosgene preheated to 300° C.

The temperature of the reaction mixture in the reactor was 320° C. and the average residence time of the reactants was on the order of 3.2 to 3.9 seconds.

After analysis, a yield of more than 95% of toluene diisocyanate was obtained at the outlet to the reactor and no significant clogging was observed in the reactor after more than one hour of operation.

EXAMPLE 2

A cylindrical reactor was employed, having a diameter equal to its height and a volume of 0.18 l, charged by a system of injectors located one half diameter from the center of the reactor (separate jets for the amine/solvent mixture and for the phosgene), connected to and communicating with a 0.7 l tube reactor (1.4 m long).

The injection system was as described in Example 1.

The following reagents were introduced into the reactor:

(a) 1,100 g/h of a gaseous mixture of toluene diamine, 10% by weight, in orthodichlorobenzene, vaporized at 330° C.; and

(b) 196 g/hg of pure phosgene preheated to 330° C.

The temperature of the reaction mixture in the reactor was 350° C. and the average residence time of the reactants was on the order of 5 to 6.5 seconds.

After analysis, a yield of more than 95% of toluene diisocyanate was obtained at the outlet to the reactor and no significant clogging was observed in the reactor after more than one hour of operation.

While the invention has been described in terms of various preferred embodiments, the skilled artisan will appreciate that various modifications, substitutions, omissions, and changes may be made without departing from the spirit thereof. Accordingly, it is intended that the scope of the present invention be limited solely by the scope of the following claims, including equivalents thereof.

What is claimed is:

1. A process for the preparation of an aromatic polyisocyanate, comprising reacting at least one compound (A), containing at least two primary amine functions and at least one aromatic nucleus, with phosgene, in the gaseous phase, the amount of phosgene ranging from the stoichiometric amount to a stoichiometric excess of 100% with respect to the number of moles of amine functions of

compound (A), carried out in a mixed reactor which comprises a first zone constituting from 20% to 80% of the total volume thereof, the first zone comprising a reactor of a length which is of the same order of size as its cross-section, and a second, essentially piston flow downstream zone constituting from 80% to 20% of the total volume thereof, the second zone comprising a reactor of a length which is greater than its cross-section.

2. The process as defined by claim 1, wherein the amount of phosgene ranges from a 5% to a 60% stoichiometric excess with respect to the number of moles of amine functions of compound (A).

3. The process as defined by claim 1, said first, homogenizing zone constituting from 40% to 80% of the total volume of said mixed reactor and said second, essentially piston flow downstream zone constituting from 60% to 20% of the total volume thereof.

4. The process as defined by claim 1, said at least one aromatic nucleus of said at least one compound (A) comprising a substituted or unsubstituted C_6-C_{14} aromatic radical.

5. The process as defined by claim 4, said at least one aromatic radical bearing at least one linear, cyclic or branched, saturated or unsaturated C_1-C_{10} hydrocarbon radical.

6. The process as defined by claim 4, said at least one aromatic nucleus comprising a substituted or unsubstituted C_6-C_{10} aromatic radical.

7. The process as defined by claim 1, said at least one compound (A) having the formula (1):



in which R is a substituted or unsubstituted C_6-C_{14} aromatic radical.

8. The process as defined by claim 7, wherein formula (1), R is substituted by at least one C_1-C_{10} alkyl radical.

9. The process as defined by claim 1, said at least one compound (A) comprising toluene diamine, xylylene diamine, phenylene diamine, or mixture or isomers thereof.

10. The process as defined by claim 1, carried out in the presence of at least one diluent for said at least one compound (A) and/or said phosgene.

11. The process as defined by claim 10, carried out in the presence of at least one diluent for said at least one compound (A), the concentration of said at least one compound (A) in said at least one diluent ranging from 3% to 30% by weight.

12. The process as defined by claim 11, said concentration ranging from 10% to 20% by weight.

13. The process as defined by claim 1, the residence time of the reactants in said mixed reactor ranging from 1.5 to 30 seconds.

14. The process as defined by claim 13, the residence time of the reactants in said mixed reactor ranging from 3 to 15 seconds.

15. A process for the preparation of an aromatic polyisocyanate, comprising reacting at least one compound (A), containing at least two primary amine functions and at least one aromatic nucleus, with phosgene, in the gaseous phase, the amount of phosgene ranging from the stoichiometric amount to a stoichiometric excess of 100% with respect to the number of moles of amine functions of compound (A), carried out in a mixed reactor which comprises a first zone constituting from 20% to 80% of the total volume thereof, and a second, essentially piston flow downstream zone constituting from 80% to 20% of the total volume thereof, wherein the residence time of the reactants is proportional to the distribution by volume of the two zones with respect to the whole, so that a significant portion of the reaction is carried out in the first zone under conditions promoting retromixing.

* * * * *

L1 ANSWER 2 OF 5 WPIDS COPYRIGHT 2008 THE THOMSON CORP on STN
AN 1996-131330 [14] WPIDS
ED 20050702
DNC C1996-040993 [14]
TI Preparation of aromatic poly:isocyanate(s) - is by vapour phase reaction
between aromatic cpd., having at least two primary amine gps., and reduced
amount of phosgene
DC A41; E14
IN ARMAND J; CHIARELLI H; REVELANT D; VACUS P
PA (RHOD-C) RHODIA CHIM; (RHON-C) RHONE POULENC CHIM; (RHON-C) RHONE POULENC
IND; (RHON-C) RHONE-POULENC CHIM
CYC 18
PI FR 2723585 A1 19960216 (199614)* FR 14[0]
EP 699657 A1 19960306 (199614) FR 7[0]
JP 08059593 A 19960305 (199619) JA 6[0] <--
CA 2155797 A 19960213 (199623) FR
BR 9503624 A 19960528 (199627) PT
SG 32451 A1 19960813 (199641) EN
HU 73046 T 19960628 (199744) HU
US 5679839 A 19971021 (199748) EN 6[0]
CN 1127248 A 19960724 (199749) ZH
HU 214213 B 19980128 (199825) HU
JP 2805459 B2 19980930 (199844) JA 5
CA 2155797 C 19991130 (200016) FR
TW 359674 A 19990601 (200026) ZH
RU 2163594 C2 20010227 (200123) RU
MX 197632 B 20000719 (200160) ES
EP 699657 B1 20020327 (200222) FR
DE 69526010 E 20020502 (200237) DE
ES 2171178 T3 20020901 (200264) ES
KR 403186 B 20040309 (200444) KO
CN 1064953 C 20010425 (200479) ZH
ADT FR 2723585 A1 FR 1994-10009 19940812; DE 69526010 E DE 1995-69526010
19950804; EP 699657 A1 EP 1995-401831 19950804; EP 699657 B1 EP
1995-401831 19950804; DE 69526010 E EP 1995-401831 19950804; ES 2171178 T3
EP 1995-401831 19950804; TW 359674 A TW 1995-108295 19950809; BR 9503624 A
BR 1995-3624 19950810; CA 2155797 A CA 1995-2155797 19950810; CA 2155797 C
CA 1995-2155797 19950810; MX 197632 B MX 1995-3440 19950810; CN 1127248 A
CN 1995-115346 19950811; CN 1064953 C CN 1995-115346 19950811; HU 73046 T
HU 1995-2377 19950811; HU 214213 B HU 1995-2377 19950811; **JP 08059593**
A JP 1995-226117 19950811; JP 2805459 B2 JP 1995-226117 19950811; RU
2163594 C2 RU 1995-113889 19950811; SG 32451 A1 SG 1995-1104 19950811; KR
403186 B KR 1995-24896 19950812; US 5679839 A US 1995-514630 19950814
FDT DE 69526010 E Based on EP 699657 A; ES 2171178 T3 Based on EP 699657 A; HU
214213 B Previous Publ HU 73046 T; JP 2805459 B2 Previous Publ JP 08059593
A; KR 403186 B Previous Publ KR 96007551 A
PRAI FR 1994-10009 19940812
IC ICM C07C263-000; C07C263-10; C07C265-14; C08G018-00
IPCR C07B0043-00 [I,C]; C07B0043-10 [I,A]; C07C [I,S]; C07C0263-00 [I,C];
C07C0263-10 [I,A]; C07C0265-00 [I,C]; C07C0265-12 [I,A]; C07C0265-14 [I,A]
EPC C07C0263-10
AB FR 2723585 A1 UPAB: 20051108
Preparation of aromatic cpds. substd. by at least two isocyanate gps., where at
least one cpd. (A) (comprising at least two prim. amine functions and at
least one aromatic residue) is contacted with phosgene - in the vapour
phase, using a 0-100% (pref. 5-60) excess of phosgene relative to the

number of moles of functional amine gps..

Pref. the cpd. (A) comprises at least two amine functions and at least one 6-14C (more pref. 6-10C) aromatic residue opt. substd. by one or more hydrocarbyl radicals chosen from 1-10C (more pref. 1-6C) alkyl, aryl, alkyl-aryl or aryl-alkyl. The cpd. corresps. to the formula $H_2N-R-NH_2$ (I); where R = aromatic gp. (opt. substd.) as described above. More specifically, A is chosen from toluene diamine, xylylene-diamine and phenylene-diamine (singly or mixed) with or without isomers.

USE - The process concerns, more partic., the preparation of toluene diisocyanate, its single isomers or as a mixture.

ADVANTAGE - In previous techniques, large excesses (200-300%) of phosgene have been used to increase the speed of phosgenation and avoid formation of undesirable by-products resulting from reaction of amines with isocyanates. Since phosgene is a toxic cpd., it would be desirable to use smaller amts. of this prod., and the invention achieves this aim. Yields of isocyanates are as high as those obtainable in former processes, and there is no necessity to re-cycle un-reacted phosgene.

ABEQ (0003)

JP 08059593 A UPAB 20051108

Prepn. of aromatic cpds. substd. by at least two isocyanate gps., where at least one cpd. (A) (comprising at least two prim. amine functions and at least one aromatic residue) is contacted with phosgene - in the vapour phase, using a 0-100% (pref. 5-60) excess of phosgene relative to the number of moles of functional amine gps..

Pref. the cpd. (A) comprises at least two amine functions and at least one 6-14C (more pref. 6-10C) aromatic residue opt. substd. by one or more hydrocarbyl radicals chosen from 1-10C (more pref. 1-6C) alkyl, aryl, alkyl-aryl or aryl-alkyl. The cpd. corresps. to the formula $H_2N-R-NH_2$ (I); where R = aromatic gp. (opt. substd.) as described above. More specifically, A is chosen from toluene diamine, xylylene-diamine and phenylene-diamine (singly or mixed) with or without isomers.

USE - The process concerns, more partic., the prepn. of toluene diisocyanate, its single isomers or as a mixt..

ADVANTAGE - In previous techniques, large excesses (200-300%) of phosgene have been used to increase the speed of phosgenation and avoid formation of undesirable by-products resulting from reaction of amines with isocyanates. Since phosgene is a toxic cpd., it would be desirable to use smaller amts. of this prod., and the invention achieves this aim. Yields of isocyanates are as high as those obtainable in former processes, and there is no necessity to re-cycle un-reacted phosgene.

ABEQ (0011)

JP 2805459 B2 UPAB 20051108

Prepn. of aromatic cpds. substd. by at least two isocyanate gps., where at least one cpd. (A) (comprising at least two prim. amine functions and at least one aromatic residue) is contacted with phosgene - in the vapour phase, using a 0-100% (pref. 5-60) excess of phosgene relative to the number of moles of functional amine gps..

Pref. the cpd. (A) comprises at least two amine functions and at least one 6-14C (more pref. 6-10C) aromatic residue opt. substd. by one or more hydrocarbyl radicals chosen from 1-10C (more pref. 1-6C) alkyl, aryl, alkyl-aryl or aryl-alkyl. The cpd. corresps. to the formula $H_2N-R-NH_2$ (I); where R = aromatic gp. (opt. substd.) as described above. More specifically, A is chosen from toluene diamine, xylylene-diamine and phenylene-diamine (singly or mixed) with or without isomers.

USE - The process concerns, more partic., the prepn. of toluene diisocyanate, its single isomers or as a mixt..

ADVANTAGE - In previous techniques, large excesses (200-300%) of phosgene have been used to increase the speed of phosgenation and avoid formation of undesirable by-products resulting from reaction of amines with isocyanates. Since phosgene is a toxic cpd., it would be desirable to use smaller amts. of this prod., and the invention achieves this aim. Yields of isocyanates are as high as those obtainable in former processes, and there is no necessity to re-cycle un-reacted phosgene.

ABEQ (0013)

TW 359674 A UPAB 20051108

Prepn. of aromatic cpds. substd. by at least two isocyanate gps., where at least one cpd. (A) (comprising at least two prim. amine functions and at least one aromatic residue) is contacted with phosgene - in the vapour phase, using a 0-100% (pref. 5-60) excess of phosgene relative to the number of moles of functional amine gps..

Pref. the cpd. (A) comprises at least two amine functions and at least one 6-14C (more pref. 6-10C) aromatic residue opt. substd. by one or more hydrocarbyl radicals chosen from 1-10C (more pref. 1-6C) alkyl, aryl, alkyl-aryl or aryl-alkyl. The cpd. corresps. to the formula $H_2N-R-NH_2$ (I); where R = aromatic gp. (opt. substd.) as described above. More specifically, A is chosen from toluene diamine, xylylene-diamine and phenylene-diamine (singly or mixed) with or without isomers.

USE - The process concerns, more partic., the prepn. of toluene diisocyanate, its single isomers or as a mixt..

ADVANTAGE - In previous techniques, large excesses (200-300%) of phosgene have been used to increase the speed of phosgenation and avoid formation of undesirable by-products resulting from reaction of amines with isocyanates. Since phosgene is a toxic cpd., it would be desirable to use smaller amts. of this prod., and the invention achieves this aim. Yields of isocyanates are as high as those obtainable in former processes, and there is no necessity to re-cycle un-reacted phosgene.

IT UPIT 20051108

221-RCT

FS CPI

MC CPI: A01-E02; E10-A14A

PLE UPA 20051108

[1.1] 018 G1854-R G1843 D01 F73 G1945-R D18-R D88 D89 D90 D91 D92 D93
D94 D95 D11 D10 D12 D13-R; G1912-R G1854 G1843 D01 D11 D10 D19
D18 D31 D50 D76 D89 F73; G1923 G1854 G1843 D01 D11 D10 D19 D18
D31 D50 D76 D90 F73; G1876 G1854 G1843 D01 D19 D18 D31 D50 D76
D88 F73; H0271; L9999 L2471; L9999 L2835;

[1.2] 018 ND03;

CMC UPB 20051108

DRN: 0365-S

DCR: 221-S

M3 *01* G001 G002 G010 G011 G012 G013 G014 G015 G016 G017 G018 G020 G021
G022 G029 G040 G100 G111 G221 G299 K0 L2 L230 L299 M111 M112
M114 M121 M122 M124 M132 M135 M150 M210 M211 M212 M213 M214 M215
M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M280
M281 M282 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321 M331 M332 M333
M340 M342 M414 M510 M520 M531 M532 M540 M720 N209 N225 N261 N301
N309 N331 N514 Q110 M903 M904
MCN: 9614-A8501-P

L2 ANSWER 2 OF 4 CAPLUS COPYRIGHT 2008 ACS on STN
 AN 1996:268096 CAPLUS
 DN 124:290547
 TI Preparation of aromatic polyisocyanates in the gas phase
 IN Armand, Jerome; Revelant, Denis; Chiarelli, Henri; Vacus, Pascal
 PA Rhone-Poulenc Chimie SA, Fr.
 SO Eur. Pat. Appl., 7 pp.
 CODEN: EPXXDW
 DT Patent
 LA French
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	EP 699657	A1	19960306	EP 1995-401831	19950804
	EP 699657	B1	20020327		
	R: BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL, PT				
	FR 2723585	A1	19960216	FR 1994-10009	19940812
	FR 2723585	B1	19960927		
	PT 699657	T	20020830	PT 1995-401831	19950804
	ES 2171178	T3	20020901	ES 1995-401831	19950804
	CA 2155797	A1	19960213	CA 1995-2155797	19950810
	CA 2155797	C	19991130		
	BR 9503624	A	19960528	BR 1995-3624	19950810
	PL 181030	B1	20010531	PL 1995-309973	19950810
	JP 08059593	A	19960305	JP 1995-226117	19950811 <--
	HU 73046	A2	19960628	HU 1995-2377	19950811
	HU 214213	B	19980128		
	CN 1127248	A	19960724	CN 1995-115346	19950811
	CN 1064953	B	20010425		
	RU 2163594	C2	20010227	RU 1995-113889	19950811
	US 5679839	A	19971021	US 1995-514630	19950814
PRAI	FR 1994-10009	A	19940812		

OS MARPAT 124:290547

AB Aromatic polyisocyanates are manufactured by reaction of COCl₂ with aromatic polyamines in the gas phase in a reactor in which ideal mixing occurs in 20-80% of the volume and plug-type flow occurs in the remainder of the reactor, with the excess COCl₂ being 0-100% based on the mol of amine functions. This process allows the excess of COCl₂ not to be exorbitant, so that recycling of COCl₂ is avoided.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **08-059593**

(43)Date of publication of application : **05.03.1996**

(51)Int.Cl.

C07C265/14

C07B 43/10

C07C263/10

C07C265/12

(21)Application number : **07-226117**

(71)Applicant : **RHONE POULENC CHIM**

(22)Date of filing : **11.08.1995**

(72)Inventor : **ARMAND JEROME
CHIARELLI HENRI
REVELANT DENIS
VACUS PASCAL**

(30)Priority

Priority number : **94 9410009** Priority date : **12.08.1994** Priority country : **FR**

(54) PRODUCTION OF AROMATIC POLYISOCYANATE COMPOUND IN GASEOUS PHASE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To safely obtain the subject compound in a high yield by carrying out phosgenation of an aromatic polyamine in a gaseous phase in the presence of phosgene which is excess by a specific ratio without using a large excess of phosgene.

SOLUTION: (A) At least one kind of compound containing at least two primary amine functional groups and at least one aromatic group, preferably a compound of the formula $H_2N-R-NH_2$ (R is an aromatic group which may be substituted with preferably a 1-6C alkyl, aryl or the like) (e.g. toluenediamine or xylenediamine) is brought into contact with (B) phosgene in an amount of 0-100 wt.%, preferably 5-60 wt.% stoichiometric excess based on the number of mole of amine functional group of the component A in a mixed reactor containing a first homogenizing zone constituting 20-80 wt.% total volume of the reactor and a second zone whose flow is close to piston flow, constituting 20-80 wt.% of total volume thereof.